Über
Dithiourazol
und
Imidothiourazol.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE
VON DER
PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN
GENEHMIGT UND
NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN
ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN
AM 18. MÄRZ 1895
VON

Hans Imgart
aus Pollnow (Pommern).

Opponenten:

Herr Baumeister Benoit.
„ Dr. phil. Asbrand.
„ cand. chem. Robinson.

BERLIN
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0227

Seiner Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

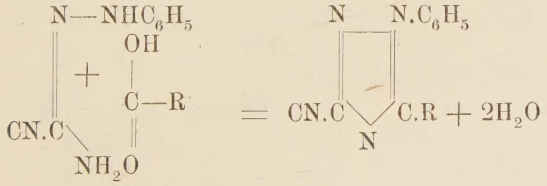
vom Verfasser.

Einleitung.

Unter den Fünfringen haben in neuerer Zeit solche mit drei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen hervorragendes Interesse gewonnen. Für derartig konstituierte Körper sind nur zwei Fälle denkbar; einmal der, dass die beiden Kohlenstoff- und damit auch die drei Stickstoffatome benachbart sind, zweitens der, dass die beiden Kohlenstoffatome sich in Meta-Stellung befinden.

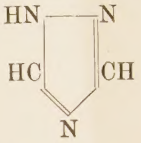
Verbindungen der ersten Art sind von v. Pechmann[1] hergestellt und Osotriazole benannt worden.

Vertreter der zweiten Gruppe werden allgemein als Triazole bezeichnet. Bladin[2] war der erste, welcher Abkömmlinge des Triazols gewann. Er erhielt dieselben aus dem Dicyanphenylhydrazin durch Einwirkung von Säureanhydriden, eine Reaktion, die nach den neueren Anschauungen Bambergers[3] über die Konstitution des Cyanphenylhydrazins in folgender Weise zu interpretieren ist:

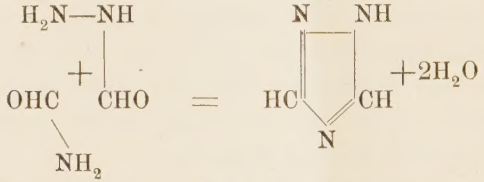


[1] Ber. chem. Ges. Jahrg. 88,2756.
[2] ibidem 18.
[3] Ber. chem. Ges. 26,2.

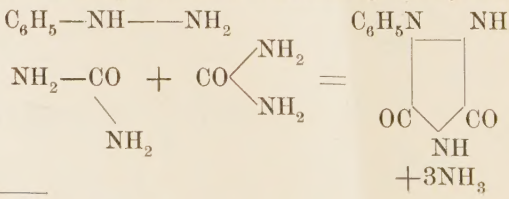
Die Muttersubstanz dieser Verbindungen, das Triazol



ist durch Abbau seiner Derivate von Bladin[1] und fast gleichzeitig von Americo Andreocci[2] dargestellt worden. — In neuester Zeit hat Pellizzari[3] gefunden, dass das Triazol sich glatt beim Erhitzen aequimolekularer Mengen von Formylhydrazid und Formamid bildet.

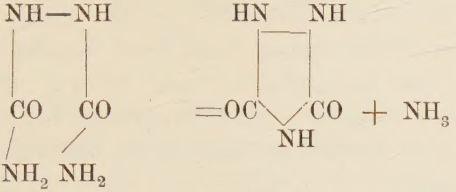


Für die vorliegende Arbeit ist ein vollständig reducierter Triazolring von Interesse, dessen am Kohlenstoff haftende Wasserstoffatome durch Sauerstoff, Schwefel oder Imidogruppen ersetzt sind. Die so konstituierten Verbindungen stehen in naher Beziehung zum Harnstoff, Thioharnstoff und Guanidin. — Den ersten Vertreter eines solchen reducierten Triazols hat Pinner[4] durch Erhitzen von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 2 Mol. Harnstoff auf 150°—160° erhalten. Er nennt die so gewonnene Verbindung Phenylurazol.



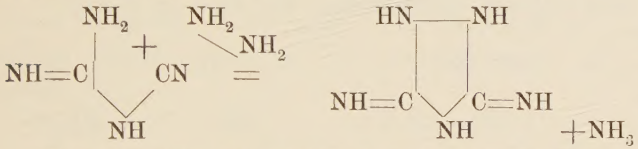
[1] ibidem 25,741.
[2] ibidem 25,225.
[3] Gaz. chim. 24,2. 222—29.
[4] Annalen 270.

Aus dem von Thiele[1] dargestellten Hydrazodicarbonamid erhielt Pellizzari[2] durch Einwirkung von Schwefelsäure Urazol.



Er beschreibt es als einbasische starke Säure, die wohl charakterisierte Salze bildet.

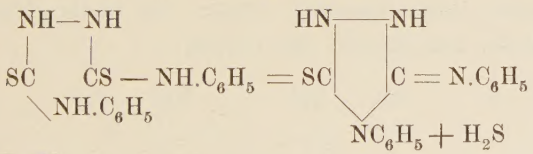
Durch Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid gewann er Guanazol



Dasselbe ist nach seiner Angabe eine starke Base.

Durch Erhitzen von Urazol mit Phosphorpentasulfid gelangte er zum Triazol und hat damit bewiesen, dass diese Urazole thatsächlich Abkömmlinge des Triazols sind.

Unabhängig von diesen Untersuchungen haben Freund und Wischywianski[3] schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von Phosgen auf Allyl- und Phenyl-Hydrazodithiocarbonamid Verbindungen basischen Charakters erhalten, die dem Guanazol nahe verwandt sind.



[1]) Extr. d. Gaz. chim. Ital. t. XXIV.
[2]) Ber. chem. Ges. 88,2756.
[3]) Chm. Ber. 27,2878.

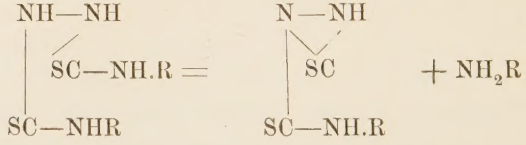
In weiterer Verfolgung dieser Reaktion fanden jene Forscher, dass diese Verbindungen auch durch Einwirkung konc. Salzsäure auf die geschwefelten Harnstoffderivate des Hydrazins erhalten werden. — Es erleiden jedoch diese letzteren Verbindungen durch konc. Salzsäure gleichzeitig noch eine Zerlegung in einem anderen Sinne: Es erfolgt nämlich zugleich mit der Abspaltung von Schwefelwasserstoff auch Abspaltung von einem Molekül des betreffenden Amins.

$$C_2S_2N_4H_4R_2 = C_2S_2N_3H_2R + NH_2R,$$

wo R sowohl H wie ein Alkyl bedeuten kann.

Was die Konstitution dieser Verbindungen betrifft, so sind folgende Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

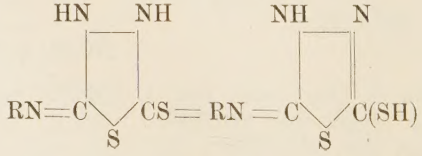
1.

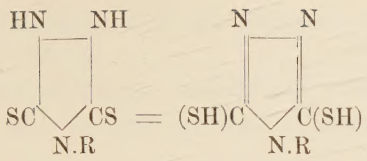


Der so konstituierte Körper wäre als ein Abkömmling des von E. Fischer entdeckten Sulfocarbizins anzusprechen. Diese Auffassung ist nicht wahrscheinlich wegen der ausserordentlichen Beständigkeit der Substanz gegen konc. Salzsäure.

Nach zahlreichen analogen Reaktionen ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass die Abspaltung des Amins unter Ringschliessung erfolgt. Es bleibt daher die Wahl übrig, dem Körper die Formel

2.



oder 3. 

zu geben.

Die vorliegenden Versuche reichen nicht aus, sich endgültig für eine der angeführten Formeln zu entscheiden. Die ausserordentliche Beständigkeit der Substanzen, sowie die Analogie in der Sauerstoffreihe sprechen dafür, dass auch hier symmetrisch gebaute Verbindungen vorliegen, also der sub 3 angeführten Formel der Vorzug zu geben ist. — Immerhin ist zu berücksichtigen, dass die Körper tantomer reagieren, bald Imid-, bald Mercapto-Gruppen enthalten können, was in der Sauerstoffreihe ausgeschlossen ist.

Experimenteller Teil.

Dithiourazol.

50 gr Hydrazinsulfat wurden in eine erwärmte Lösung von 85 gr Rhodankalium in 150 ccm Wasser eingetragen und etwa zwei Stunden in heftigem Sieden erhalten. Der am nächsten Tage ausgeschiedene Harnstoff wurde abgesaugt, zur Entfernung des mit auskrystallisierten Kaliumsulfats mit lauwarmem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. — Die Verarbeitung der ersten, vom Harnstoff abfiltrierten Mutterlauge wird unten näher erörtert werden. — Die Ausbeute an Hydrazodithiocarbondiamid[1], $NH_2—CS—NH$ / $NH_2—CS—NH$

[1] Chem. Ber. 27,2878.

das ich auch im folgenden kurz als Harnstoff bezeichnen will, beträgt so ca. 50 %.

Dasselbe stellt undeutlich ausgebildete, schwach gelb gefärbte Krystalle dar, erweicht bei 215° und zersetzt sich bei 221°—223°.

20 gr dieses Harnstoffs wurden mit 100 ccm konc. (40 %) Salzsäure im Sandbade erhitzt. Das Kochen wurde unter Ergänzung der verdampfenden Salzsäure so lange fortgesetzt, bis kaum noch eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu konstatieren war. — Aus der gelb gefärbten Flüssigkeit hatte sich am anderen Tage ein fester Kuchen gut ausgebildeter Krystalle abgeschieden. Dieselben wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. — Dis erste Mutterlauge wurde zur späteren Verarbeitung aufgehoben. — Die Krystallmasse wurde mit heissem Wasser ausgekocht und filtriert, wobei ein geringer, in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Rückstand von hohem Schmelzpunkt hinterblieb, der nicht weiter untersucht wurde.

Das Filtrat scheidet nach einiger Zeit derbe, etwas bräunlich gefärbte Krystalle aus, die in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, noch leichter in Alkohol löslich sind. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gewinnt man sie in farblosen, prächtigen rhombischen Säulen, die bei 240° zusammensintern und bei 245° unter Zersetzung geschmolzen sind. Die Substanz zeigt stark saure Eigenschaften, in verdünnten Alkalien und Alkalikarbonaten ist sie leicht löslich. Aus diesen Lösungen scheidet sie sich auf Zusatz von verdünnten Säuren unverändert aus. Das Ergebnis der Analyse lautet:

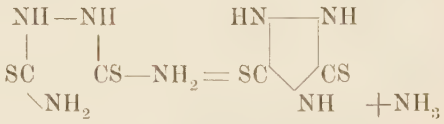
I. 0,4074 gr Substanz ergaben 0,2744 CO_2 u. 0,0878 H_2O.

II. 0,1470 gr Substanz lieferten bei 26° und 764 mm

Barometerstand 31,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_2H_3N_3S_2$		Gefunden:
C =	18,04 %	18,36 %
H =	2,25 -	2,38 -
N =	31,5 -	31,2 -

Die Salzsäure hat daher hier in der Weise auf das Hydrazodithiocarbonamid eingewirkt, dass sich ein Molekül Ammoniak abspaltet, was nur unter Ringschliessung möglich ist.



Im folgenden sollen die durch Einwirkung von Salzsäure auf die Thioharnstoffderivate des Hydrazins erhaltenen Verbindungen sauren Charakters der Kürze halber als Säure, die Verbindungen basischen Charakters kurz als Base bezeichnet werden.

Aus 20 gr Harnstoff erhielt ich durchschnittlich 5 gr Säure.

Azoverbindung (?) der Säure.

Versetzt man die Lösung der Säure in heissem Wasser oder Alkohol mit einem oxydierenden Agens z. B. Eisenchlorid oder Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht alsbald ein gelber Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich, sehr wenig in Nitrobenzol löslich ist. Es war daher nicht möglich, ihn umzukrystallisieren; doch wurde er bei Anwendung ganz reiner Säure und Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel in genügender Reinheit erhalten. Er stellt so feine, rechteckige, gelbe Täfelchen dar, vom Schmelzpunkt 244°/45°. In Alkalien ist er in der Wärme löslich; aus diesen Lösungen fällt verdünnte Salzsäure

einen farblosen Körper, der nach dem Umkrystallisieren sich als die Säure erwies. Kaliumhydrat hat hier also reducierend gewirkt.

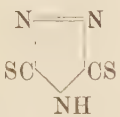
Analysen:

I. 0,1386 Substanz gab. bei 14° u. 769 mm Bar. 37,2 ccm N.
II. 0,2132 S. lieferten 0,7591 $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_2HN_3S_2$	Gefunden:
N = 32,06 %	31,96 %
S = 48,85 -	48,89 -

Für die vorliegende Verbindung sind nun zwei Konstitutionsformeln denkbar; zunächst die Azoformel, wenn wir die Säure als Hydrazoverbindung auffassen, zweitens die Disulfidformel, wenn man in der Säure zwei Sulfhydrylgruppen annimmt.

I



II

Für die Auffassung als Azoverbindung spricht die gelbe bis gelbrote Farbe der Substanzen, doch konnten Pellizzari, ebenso Thiele und Stange aus der entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindung keine beständige Azoverbindung erhalten. Aus dem Phenylderivat glauben sie eine Azoverbindung erhalten zu machen; doch zeigt dieselbe einen ganz anderen Charakter als die von mir in der geschwefelten Reihe gewonnenen Substanzen. Das Verhalten derselben lässt sich mit beiden Formeln gut in Einklang bringen. Es hat daher die Frage, welcher von beiden der Vorzug zu geben ist, nicht mit Sicherheit entschieden werden können. — Jedenfalls will ich die durch Oxydation aus den Dithiourazolen erhaltenen Verbindungen als Azoverbindung bezeichnen.

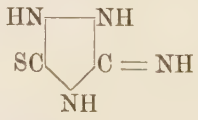
Acetylderivat der Säure.

2 gr Dithiourazol wurden mit 0,5 gr geschmolzenem Natriumacetat und 5 gr Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die gelbliche Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Dieselbe wurde mit Wasser erwärmt, bis das überschüssige Essigsäureanhydrid in Lösung gegangen war, abgesaugt und mit Wasser nachgespült. Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, leicht in Alkohol. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde sie in rechteckigen, fast farblosen Täfelchen erhalten, die bei 250° sich zu bräunen beginnen, aber erst bei 300° unter Zersetzung schmelzen. In verdünnten Alkalien und Ammoniak sind sie leicht löslich. Aus diesen Lösungen werden sie durch Säuren wieder unverändert gefällt. Die Analyse zeigte, dass die Säure eine Acetylgruppe aufgenommen hat.

0,1758 gr Substanz gaben bei 16° und 768 mm Barometerst. 35,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_2N_3S_2H_2(C_2H_3O)$	Gefunden:
$N = 24{,}00\ \%$	$23{,}99\ \%$

Imido-Thiourazol.



Die bei der Darstellung des Dithiourazols entfallende saure Flüssigkeit wurde im Wasserbade stark eingeengt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die abgeschiedene Krystallmasse wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Die Substanz

stellt so fast farblose, derbe Säulen dar, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und beim Aufbewahren oberflächlich verwittern; sie sintern bei 240°, schmelzen unter Zersetzung bei 242/43°. Die Substanz erwies sich als das Chlorhydrat einer in Wasser leicht löslichen Base.

I. Krystallwasserbestimmung:

1,4468 gr lufttrockener Substanz verloren bei 120° 0,1480 an Gewicht.

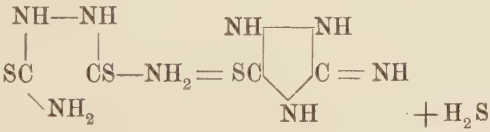
Berechnet für ($C_2H_4N_4S + HCl + H_2O$):	Gefunden:
$H_2O = 10{,}55$ %	10,23 %

II. 0,4103 gr S. gaben 1,2414 CO_2 und 0,1218 H_2O

III. 1,1451 - - lieferten bei 17° und 754 mm Bar. 47,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für ($C_2H_4N_4S + HCl$):	Gefunden:
C = 15,73 %	16,14 %
H = 3,27 -	3,36 -
N = 36,72 -	37,17 -

Die Reaktion ist daher hier in dem Sinne verlaufen, dass aus einem Mol. Hydrazodithiocarbonamid 1 Mol. Schwefelwasserstoff abgespalten wird.



Zur Gewinnung der freien Base wurde das Chlorhydrat mit Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion übergossen. Die aus der koncentrierten Flüssigkeit ausgeschiedene Base wurde aus Wasser umkrystallisiert und stellte fast farblose, in Wasser leicht lösliche Säulen dar, die bei 215° sintern und bei 221/23° schmelzen. Besonders charakteristisch ist ihr in Wasser schwer lös-

liches, gut krystallisierendes Chlorhydrat. Eine Nitrosoverbindung konnte nicht erhalten werden: Salpetrige Säure wirkt auch bei guter Kühlung rasch zersetzend auf die Base ein.

Analyse:

0,1341 S. gaben bei 14^0 und 769 mm Bar. 54,6 ccm N.

Berechnet für $C_2H_4N_4S$:	Gefunden:
N = 48,27 %	48,46 %

Acetylderivat der Base.

2 gr der Base wurden mit 1,5 gr Natriumacetat und ca. 5 gr Essigsäureanhydrid im Wasserbade drei Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die farblose, krümliche Masse mit Wasser erwärmt und abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser wurde sie in reinweissen, feinen, filzigen Nadeln erhalten, die schwer löslich in heissem Wasser sind, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; bei 291^0 beginnen sie sich zu bräunen, sind aber bei 315^0 noch nicht geschmolzen. Gegen Säuren und Alkalien ist der Körper indifferent. — Die Analyse zeigt, dass die Base zwei Acetgruppen aufgenommen hat.

0,1184 gr S. gaben bei 18^0 und 767 mm Bar. 28,6 ccm N.

Berechnet für $C_2N_4SH_2(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
N = 28,11 %	28,16 %

Säure und Base entstehen aus dem Harnstoff durch Abspaltung von Ammoniak einerseits und Schwefelwasserstoff andererseits. Es lag daher der Versuch nahe, diese Abspaltung durch Erhitzen des Harnstoffes bis wenige Grade über seinen Schmelzpunkt zu bewirken. Zu dem Zwecke wurden 20 gr Harnstoff im Paraffinbade (auf 220^0) bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und so lange auf

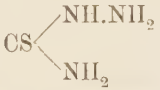
dieser Temperatur erhalten, als noch eine Entwickelung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff konstatiert werden konnte. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser ausgekocht und filtriert. Auf dem Filter hinterblieb eine bräunliche, auch in Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Masse, die nicht weiter untersucht wurde. — Das Filtrat trübte sich alsbald milchig und schied nach einiger Zeit eine gelbliche Krystallmasse (A) aus. Dieselbe wurde abgesaugt und das Filtrat stark eingeengt. Die restierende ölige Flüssigkeit erstarrte nach einiger Zeit zu einer farblosen Krystallmasse (B). A wurde aus Wasser umkrystallisiert und stellt undeutlich ausgebildete, gelbliche Krystalle dar, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind und bei 255° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz besitzt stark sauren Charakter, zersetzt leicht Soda und giebt ein krystallisierendes Natriumsalz. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein charakteristisches gelbes Produkt. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd keine Azoverbindung, mit Eisenchlorid in der Kälte eine rotbraune Färbung.

B wurde aus 40 % Alkohol umkrystallisiert und bildet feine, reinweisse Nädelchen, die in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol schwer löslich sind und erst bei 275° schmelzen. Die Substanz besitzt schwach saure Eigenschaften, giebt ein leicht lösliches, schwer krystallisierendes Natriumsalz, ein farbloses Silbersalz und ein gelbes, krystallinisches Bleisalz. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ebenfalls ein gelbes Produkt. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen mit Eisenchlorid reichlich Schwefel ab. — Die beiden durch Schmelzen des Harnstoffs erhaltenen Produkte sind keineswegs

mit der durch Einwirkung von Salzsäure auf denselben gewonnenen Säure identisch. —

Ich habe diese Produkte nicht weiter untersucht; doch wird dies bald von anderer Seite geschehen.

Thiosemicarbazid.



Wie oben (Seite 10) gesagt wurde bei Darstellung des Harnstoffs nur 50 % der theoretischen Ausbeute gewonnen. Es lag daher der Gedanke nahe, dass der Rest des Hydrazinsulfats sich noch in der Mutterlauge befinde oder doch die Reaktion in anderer Richtung verlaufen sei. In der That wurden aus der ersten vom Harnstoff abfiltrierten Mutterlauge durch Zusatz von Schwefelsäure ca. 25 % Hydrazinsulfat gewonnen. Die von demselben abfiltrierte Flüssigkeit wurde alsdann stark koncentriert. Neben dem reichlich ausgeschiedenen Kaliumsulfat zeigten sich kleine weisse Krystalldrusen. Die fast bis zur Trockne verdampfte Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht. Das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Eindampfen undeutliche Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind und daraus in feinen Nadeln krystallisieren. Bei 110° getrocknet, sintern sie gegen 190° zusammen und schmelzen bei 200°—202°, mit Eisenchlorid geben sie Rhodanreaktion. Die Substanz ist, wie die weitere Untersuchung gezeigt hat, das Rhodanat einer Base. Wird daher ihre koncentrierte wässrige Lösung mit Soda erwärmt, so entweicht Kohlensäure. Die stark koncentrierte alkalische Lösung scheidet beim Erkalten gut ausgebildete, mitunter 1 — 1½ cm lange Zwillingskrystalle aus. Dieselben

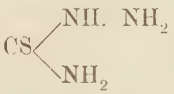
sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und am besten aus Wasser umzukrystallisieren; sie sintern bei 180° und schmelzen bei 190°. — Die wässrige Lösung dieser Verbindung giebt mit verdünntem Eisenchlorid eine schwache, schnell wieder verblassende Rotfärbung, Fehlingsche Lösung wird von ihr schon in der Kälte energisch reduciert. Die Base giebt ein in feinen Nadeln krystallisierendes, in Wasser sehr leicht lösliches Chlorhydrat.

Analysen:

I. 0,2122 gr Substanz gaben 0,106 CO_2 u. 0,1081 H_2O,
II. 0,1131 gr S. gaben bei 16° und 768 mm Barometerstand 44,5 ccm N.
III. 0,1174 gr S. lieferten 0,3010 $BaSO_4$.

Berechnet für CSN_3H_5	Gefunden
C = 13,18 %	13,62 %
H = 5,49 -	5,70 -
N = 46,15 -	46,36 -
S = 35,16 -	35,19 -

Nach diesen Analysen hat die Base die Zusammensetzung



und ist daher als Thiosemicarbazid zu bezeichnen. —

Die Ausbeute nach diesem Verfahren war eine sehr geringe, es wurde daher nach einer bessere Ausbeute liefernden Methode gesucht: Thiele hat das Semicarbazid durch Einwirkung von 2 Mol. Kaliumcyanat auf 2 Mol. Hydrazinsulfat und 1 Mol. Natriumcarbonat in wässriger Lösung erhalten. Die Reaktion verläuft glatt in der Kälte.

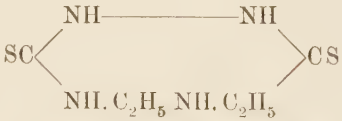
Kaliumrhodanat zeigt aber weder in der Kälte noch in der Wärme unter gleichen Verhältnissen eine Ein-

wirkung auf Hydrazin. Die Lösung wurde daher in einer Porcellanschale bis zur Krystallhaut eingekocht. Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse zerkleinert, mit absolutem Alkohol ausgekocht und das alkoholische Filtrat eingedampft.

Die hinterbleibende syrupöse Flüssigkeit erstarrte bald zu einer farblosen Krystallmasse. Letztere wurde mit Sodalösung erwärmt; aus der koncentrierten Flüssigkeit schieden sich reichlich Krystalle aus, die schon an der Bildung sich als Thiosemicarbazid erwiesen. Die Ausbeute beträgt etwa 25% des angewandten Hydrazinsulfats. —

Die weitere Untersuchung der Base wurde unterlasssen, da dies von anderer Seite erfolgen wird.

Hydrazodithiocarbondiaethyldiamid.



Ein Mol. Hydrazinsulfat wurde in wenig Wasser suspendiert und mit der berechneten Menge Soda neutralisiert. Die klare Lösung wurde mit 2 Mol. Aethylsenföl in der vierfachen Menge Alkohol gelöst, gemischt und mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Harnstoff wurde abgesaugt, zunächst mit warmem Wasser zur Entfernung des Natriumsulfats gewaschen und schlieslich mit wenig kaltem Alkohol nachgespült. Bei der Darstellung wendet man zweckmässig einen geringen Ueberschuss von Hydrazinsulfat an. Der Harnstoff krystallisiert in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 190° sintern, bei 270° sich zersetzen; in Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Choroform und Eis-

essig etwas in der Wärme löslich, leichter in heissem Amylalkohol und lässt sich aus letzterem Lösungsmittel gut umkrystallisieren.

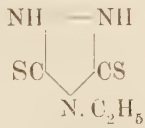
Analyse:

0,377 gr S. gaben bei 22° und 758 mm Bar. 90 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_{14}N_4S_2$	
N = 27,18 %	26,97 %

Gegen konc. Schwefelsäure ist der Harnstoff sehr beständig. Trägt man denselben unter Kühlung in Schwefelsäure ein und giesst nach einiger Zeit die klare Lösung in Wasser ein, so entsteht ein farbloser, pulvriger Niederschlag, der bei näherer Untersuchung sich als der unveränderte Harnstoff erwies.

Aethyldithiourazol.



Während bei dem Hydrazodithiocarbonamid die Zerlegung in Säure und Base erst nach mehrstündigem energischen Kochen mit konc. Salzsäure erfolgt, geht hier die Spaltung äusserst schnell vor sich: 10 gr Harnstoff wurden mit 30 ccm (40 %) Salzsäure im Sandbade erhitzt, bis Lösung erfolgte (ca. 20 Minuten), und die klare Flüssigkeit noch warm in das doppelte Volumen Wasser eingegossen, nach einigen Stunden die abgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. 25 gr Harnstoff lieferten durchschnittlich 7 gr Säure. Sie stellt büschelartig gruppierte, fast farblose rhombische Säulen dar vom Schmelzpunkt 140°, die in Alkohol,

Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Analysen:

I. 0,3096 g Subst. lieferten 0,3410 CO_2 und 0,1321 H_2O
II. 0,1314 - - gab. b. 22° und 758 mm Bar. 30,5 ccm N.
III. 0,2351 - - - 0,6847 $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_4H_7N_3S_2$	Gefunden:
C = 29,81 %	30,03 %
H = 4,37 -	4,71 -
N = 26,08 -	26,22 -
S = 39,75 -	39,99 -

Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht, die der übrigen Metalle schwer oder unlöslich.

Das Natriumsalz erhält man durch Auflösen der Säure in Soda und Eindampfen der Lösung. Es krystallisiert in prächtigen, farblosen Säulen, die auch in Alkohol löslich sind und bei 170° schmelzen.

Das Silbersalz wurde hergestellt durch Auflösen der Säure in Ammoniak, Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Versetzen der Lösung mit Silbernitrat.

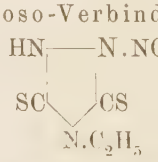
Es ist farblos, krystallinisch, in Ammoniak löslich und schwärzt sich beim Erhitzen.

Analyse:

0,1848 g des Silbersalzes gaben 0,0784 g Ag.

Berechnet für: $C_4H_6S_2N_3Ag_9$	Gefunden:
Ag = 41,29 %	42,42 %

Nitroso-Verbindung.



Wird die heisse wässrige Lösung der Säure mit konc. Salpetersäure versetzt, so entsteht plötzlich eine intensive

Gelbfärbung und eine lebhafte Stickstoffentwicklung. Nach kurzer Zeit zeigt sich auf der Oberfläche ein gelbes Oel, das nach dem Erkalten der Flüssigkeit vollständig erstarrt. Das Reaktionsprodukt ist leicht in Amylalkohol und heissem Aethylalkohol, schwer in kaltem Aethylalkohol löslich und wird durch Umkrystallisieren aus letzterem Lösungsmittel in prächtigen, schwach gelben Nadeln erhalten, die bei 118/20° schmelzen. Wird die Substanz mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, so färbt sich die Lösung tief violett, beim Verdünnen mit Wasser rot und beim Uebersättigen mit Alkali nimmt sie einen Stich ins Violette an. Derselbe Körper entsteht in rationellerer Weise durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf das Aethyldithiourazol: Dasselbe wird unter Zusatz von Soda in Wasser gelöst, mit Natriumnitrit versetzt und unter Kühlung in verdünnte Salzsäure eingegossen. Das entstandene Produkt ist mit dem obigen identisch. — Die angeführte Reaktion mit Phenolschwefelsäure liess sofort auf eine Nitroso - Verbindung schliessen, die Analysen bestätigten diese Annahme.

I. 0,1810 gr Subst. ergaben 0,1685 gr CO_2
und 0,0526 - H_2O

II. 0,1751 - - gaben bei 26° und 756 mm Bar. 47,1 ccm N.

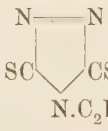
III. 0,1472 - - gaben 0,3606 gr Ba SO_4.

Berechnet für: $C_4H_6N_4S_2O$	Gefunden:
C = 25,26 %	25,38 %
H = 3,15 -	3,22 -
N = 29,47 -	29,68 -
S = 33,68 -	33,64 -
O = 8,42 -	

Der Versuch, die Nitrosogruppe zu reducieren, verlief erfolglos: Es wurde nach der von E. Fischer (Annalen

190) angegebenen Methode gearbeitet. Trotz der grössten Vorsicht erfolgte Abspaltung der Nitroso-Gruppe und Rückbildung der Säure.

Azoverbindung.



Wird die Säure in Wasser gelöst und die heisse Lösung mit konc. Kaliumnitritlösung versetzt, so färbt sie sich zunächst milchig-gelb und scheidet nach kurzer Zeit ein feines gelbes Krystallmehl aus. Dasselbe ist in Alkohol nicht schwer löslich und wird durch Umkrystallysieren daraus in gelben, rechteckigen Täfelchen erhalten, die bei 180° sintern und bei 198° geschmolzen sind. Die Substanz besitzt schwach basischen Charakter; sie löst sich in 20% Salzsäure und giebt ein farbloses, krystallisierendes Chlorhydrat. Letzteres zerfällt aber beim Auflösen in Wasser in seine Komponenten. — Die Salpetrige Säure wirkt hier oxydierend, ebenso verhalten sich Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres Oxydationsmittel hat sich zur Darstellung der Azoverbindungen am geeignetsten erwiesen.

Analysen:

I. 0,1272 gr S gaben 0,1409 CO_2
und 0,0371 H_2O

II. 0,1218 - - lieferten bei 22° und 758 mm Bar. 27,4 ccm N.

Berechnet für: $C_4H_5S_2N_3$	Gefunden:
C = 30,18 %	30,21 %
H = 3,13 -	3,24 -
N = 26,41 -	26,54 -

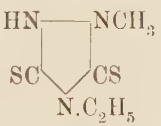
Durch reducierende Agentien geht die Azoverbindung wieder leicht in die Hydrazoverbindung über: Erstere wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der ausgeschiedene voluminöse Niederschlag erwies sich als die Hydrazoverbindung.

Die Reduktion erfolgt auch schon durch Auflösen der Säure in Kaliumhydrat.

Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Dithiourazol.

Ein Mol. der Säure wurde in überschüssiger Soda gelöst und allmählich mit 1 Mol. frisch bereiteter salzsaurer Diazobenzollösung unter Eiskühlung versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag nimmt bald eine bräunlichgraue Farbe an und ballt sich zu einer schmierigen Masse zusammen. Sucht man dieselbe auf Thon zu trocknen, so zersetzt sie sich in noch feuchtem Zustande heftig unter Feuererscheinung und starker Entwicklung von Isonitrildämpfen. Da der Körper sich indifferent gegen Säuren und Alkalien verhält, gelang es nicht ihn zu fassen.

Methylaethyldithiourazol.



Ein Mol. Aethyldithiourazol wurde in Alkohol gelöst, mit 1 Mol. Natriumaethylat und 1 Mol. Jodmethyl versetzt und ca. zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die filtrierte Flüssigkeit wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verdunstet, die hinterbleibende bräunliche Krystallmasse

mit Wasser gelinde erwärmt und das ausgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt. Das Oel erstarrte nach einigen Tagen im Exsikkator zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich war und durch Umkrystallisieren aus Wasser in farblosen, mattglänzenden Blättchen erhalten wurde, die bei 88° schmolzen.

Analyse:

0,1528 gr Subst. liefert. bei 30 °/₀ und 766 Bar. 33,6 ccm N.

Berechnet für C_4H_6 (CH_3) N_3S_2	Gefunden:
N = 24,00 °/₀	24,06 °/₀

Eine Dimethylverbindung konnte auch bei Anwendung eines Ueberschusses an Natriumaethylat und Jodmetyl nicht erhalten werden.

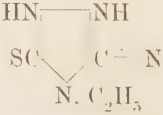
Entschwefelungsversuch der Säure.

1. Das Natriumsalz der Säure wurde in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Rhodanammonium ca. drei Stunden mit Quecksilberoxyd gekocht, die Flüssigkeit von dem dunklen Bodensatze abfiltriert und eingedampft:

Der Rückstand bestand im wesentlichen aus dem unveränderten Natriumsalz.

2. Das Ammoniumsalz der Säure wurde in wässriger Lösung ca. zwei Stunden mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, ohne dass eine Abscheidung von Schwefelsilber erfolgte.

Aethylimidoaethylthiourazol.



Die von dem ausgeschiedenen Aethyldithiourazol abfiltrierte saure Flüssigkeit wurde stark koncentriert. Die

ausgeschiedene Krystallmasse wurde aus Wasser umkrystallisiert und mit Soda zerlegt, die abgeschiedene freie Base aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet farblose, gut ausgebildete vierseitige Säulen vom Schmelzpunkte 173°, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

Analysen:

I. 0,1792 gr Substanz gaben 0,1113 H_2O u. 0,2771 CO_2.
II. 0,1620 gr S. lieferten bei 22° und 762 mm Barometerstand 46,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_6H_{12}N_4S$	Gefunden:
C = 41,86 %	42.11 %
H = 6,59 -	6,84 -
N = 32,55 -	32,53 -

Gegen Oxydationsmittel ist die Base wenig beständig. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in wässriger Lösung tritt Reduktion der Chromsäure und Entwickelung von Isonitrildämpfen ein.

In ähnlicher Weise wirkt Wasserstoffsuperoxyd.

Chlorhydrat der Base.

Die Base wurde in Wasser suspendiert und soviel Salzsäure hinzugegeben als zur Lösung genügte. Die zur Krystallisation eingedampfte Flüssigkeit lieferte das Chlorhydrat in reinweissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 98°, die mit einem Mol. Wasser krystallisieren.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,3056 gr lufttrockener Substanz verlieren nach mehrtägigem Trocknen im Vakuumexsikkator 0.0242 gr Feuchtigkeit.

Berechnet für $(C_6H_{12}N_4S + HCl + H_2O)$: Gefunden:
$H_2O = 7{,}9\ \%$ $7{,}95\ \%$

II. Chlorbestimmung:

0,1165 gr entwässerter Substanz gaben 0,0801 AgCl.
Berechnet für $(C_6H_{12}N_4S.HCl)$: Gefunden:
$Cl = 17{,}02\ \%$ $16{,}98\ \%$

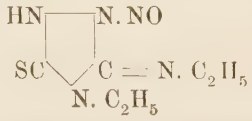
Oxalat der Base.

Das Chlorhydrat der Base wurde in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer konc. Lösung von Ammoniumoxalat versetzt. Nach längerer Zeit krystallisierte das Oxalat der Base aus in Form von reinweissen Nadeln, die in Wasser nicht schwer löslich sind.

Pikrat der Base.

Zur Lösung des Chlorhydrats wurde wässrige Pikrinsäure-Lösung gegeben. Es schied sich sofort das Pikrat als gelber, flockiger Niederschlag aus, der in Wasser schwer löslich ist und bei 182^0 schmilzt.

Nitroso-Verbindung der Base.



Die wässrige Lösung des Chlorhydrats wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und unter Kühlung Natriumnitrit-Lösung hinzugegeben.

Der voluminöse, gelbe Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildet so goldglänzende, in Alkohol leicht lösliche Blättchen, die bei 135^0 sintern und

bei 145° geschmolzen sind. Der Körper giebt die Liebermannsche Reaktion und besitzt basischen Charakter, ist daher in Salzsäure leicht löslich; gegen Alkali ist er wenig beständig und wird davon schon in der Kälte unter Entwickelung von Isonitrildämpfchen zersetzt. — Zur Charakterisierung der Verbindung ist nur eine Schwefelbestimmung ausgeführt worden.

0,2630 gr Substanz geben 0,3012 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{11}N_5OS$:	Gefunden:
S = 15,92 %	15,70 %

Einwirkung vom Jodmethyl auf die Base.

Ein Mol. der Base und ein Mol. Jodmethyl wurden in methylalkoholischer Lösung drei Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Beim vorsichtigen Verdunsten der klaren Lösung hinterblieb ein krystallinisches Produkt; dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so in reinweissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 181° schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Analysen:

I. 0,2151 g Subst. gaben b. 26° u. 756 mm Barometerstand 34,9 ccm N.

II. 0,1723 - - lieferten 0,1374 g Jodsilber.

Berechnet für: $C_6H_{11}N_4S(CH_3)HJ$	Gefunden:
N = 17,83 %	17,95 %
J = 40,44 -	40,72 -

Um aus dem Jodhydrat die freie methylierte Base abzuscheiden wurde dasselbe in konc. wässriger Lösung mit Soda behandelt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt.

Es gelang aber nicht, dies Oel zur Krystallisation zu bringen.

Acetylderivat der Base.

Die Acetylierung geschah wie gewöhnlich. Der resultierende Krystallbrei wurde mit Wasser erwärmt, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Die Substanz bildet so reinweisse, gut ausgebildete Nadeln vom Schmelzpunkte 165°.

Dieselben sind in heissem Wasser nicht schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, leicht in Alkohol; sie besitzen basischen Charakter, lösen sich daher leicht in verdünnter Salzsäure und werden durch Alkali wieder aus dieser Lösung gefällt.

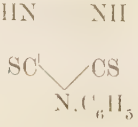
Durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids sind zwei Acetgruppen eingetreten.

Analysen:

I. 0,2106 g Subst. gab. b. 270 u. 762 mm Druck 41,1 ccm N
II. 0,2322 - - - 0,2095 $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}N_4SO_2$	Gefunden:
N = 21,8%	21,59%
S = 12,5 -	12,36 -

Phenyldithiourazol.



Als Ausgangsmaterial diente auch hier der durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Phenylsenföl resultierende Thioharnstoff:

$$C_6H_5\text{-NH-CS-NH-NH-CS-NH-}C_6H_5.$$

Wischewiansky fand, dass durch Einwirkung von Phosgen auf diesen Harnstoff nur die Base unter Abspal-

tung von Schwefelwasserstoff entsteht. Bei Anwendung von Salzsäure entsteht fast ausschliesslich die Säure unter Abspaltung von Anilin, die Base wurde hierbei nur in ganz geringer Menge erhalten.

Die Einwirkung von Salzsäure auf den Harnstoff beginnt schon in der Kälte und ist beim Erwärmen nach kurzer Zeit vollendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen, abgesaugt und aus 40% Alkohol umkrystallisiert. Das Filtrat wurde mit Kalilauge übersättigt, das abgeschiedene Anilin mit Wasserdämpfen übergetrieben und so qualitativ und quantativ nachgewiesen.

Das Phenyldithiourazol bildet fast farblose Blättchen, die bei 205° sintern und bei 219° geschmolzen sind; in Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Es besitzt nur schwach sauren Charakter, ist in Soda schwer löslich, leichter in Natriumhydrat. Durch Säuren wird es aus diesen Lösungen unverändert gefällt.

Analysen:

I. 0,2361 g Substanz gaben 0,3986 CO_2 und 0,0779 H_2O.
II. 0,1792 - - lief. b. 23° u. 759 mm Dr. 32 ccm N.

Berechnet für: $C_8H_7N_3S_2$	Gefunden:
C = 45,93%	46,03%
H = 3,34 -	3,66 -
N = 20,09 -	20,10 -

Die Säure neigt ausserordentlich zur Bildung der Azoverbindung: Wird der Harnstoff, aus dem sie durch Einwirkung von Salzsäure entsteht, in konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst, so macht sich bald eine starke Entwicklung von schwefliger Säure und eine Gelbfärbung der Lösung bemerkbar. Wird diese nach einiger Zeit in Wasser eingegossen, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der sich als die Azoverbindung erweist. In dem Filtrat ist reichlich Anilin enthalten. Durch Einwirkung

von salpetriger Säure entsteht keine Nitrosoverbindung, sondern gleichfalls die Azoverbindung. Ebenso wirken Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd. Das letztere Agens zeigte sich auch hier wieder am geeignetsten: Die Säure wurde in Alkohol gelöst und zur heissen Lösung Wasserstoffsuperoxyd gegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit heissem Alkohol nachgespült. Die so erhaltene Azoverbindung bildet rotgelbe, rechteckige Täfelchen, die bei 230° sintern und bei 240° geschmolzen sind. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich.

Analysen:

I. 0,2407 g Subst. gb. b. 21° u. 756 mm Dr. 42,7 ccm N.
II. 0,1979 - - lieferten 0,4442 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_5N_3S_2$:	Gefunden:
N = 20,29 %	N = 20,14 %
S = 30,91 -	S = 30,82 -

Durch Kaliumhydrat erfolgt leicht Reduktion zur Hydrazoverbindung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenyldithiourazol.

Wird die Säure mit Essigsäureanhydrid übergossen und etwas Natriumacetat hinzugegeben, so verdickt sich die Masse schon in der Kälte schnell zu einem Krystallbrei und nimmt eine intensiv gelbe Farbe an. Die Reaktion ist nach kurzem Erwärmen im Wasserbade vollendet. Das gelbe Produkt wurde mit Wasser erwärmt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es stellt so feine lange gelbe Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind, bei 168° sintern und bei 176° geschmolzen sind. Die Substanz zeigt neutralen Charakter; beim energischen Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung unter Isonitrilgeruch ein. Die Analyse zeigte, dass zwei Acetgruppen eingetreten sind.

I. 0,2046 gr S. gaben bei 27° und 760 mm Druck 26,8 ccm N.

II. 0,1321 - - gaben bei 15° und 770 mm Druck 16,1 ccm N.

III. 0,1300 - - gaben 0,2043 $BaSO_4$

Berechnet für $C_8H_5S_2N_3(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
N = 14,33 %	14,45 %
	14,39 -
S = 21,84 -	21,57 -

Wird das Phenyldithiourazol mindestens drei Stunden mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade erhitzt, so resultiert ein fast farbloses Produkt von sauren Eigenschaften. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dasselbe in reinweissen, glänzenden Blättchen, die bei 240° sintern und bei 252° geschmolzen sind. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. — Sie enthält nur eine Acetgruppe.

Analysen:

I. 0,2242 gr S. gaben bei 16° und 766 mm Druck 31,2 ccm N.

II. 0,1834 - - gaben bei 16° und 766 mm Druck 26,1 ccm N.

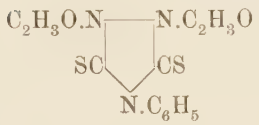
III. 0,1844 - - lieferten 0,3388 Ba SO_4.

Berechnet für $C_8H_6S_2N_3(C_2H_3O)$:	Gefunden:
N = 16,73 %	16,40 %
	16,75 -
S = 25,49 -	25,23 -

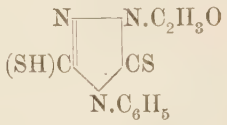
Die sauren Eigenschaften der Substanz sind ohne Zweifel auf die Anwesenheit einer Sulfhydrylgruppe zurückzuführen.

Immerhin ist es auffällig, dass zunächst eine Diacetverbindung entsteht und diese dann durch Abspaltung einer Acetylgruppe, was nur auf Verseifung beruhen kann, in eine Monoacetverbindung übergeht.

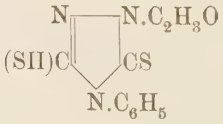
I.

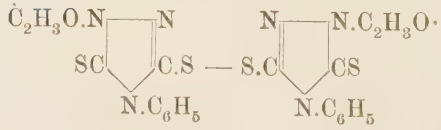


II.



Durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf die Monoacetverbindung entsteht eine gelbe Substanz, die sich als ihr Disulfid erwies. In gleicher Weise wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf die alkoholische Lösung. Das Disulfid stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, schwach gelbe, glänzende Nadeln dar, die auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind; sie sintern bei 195° und sind bei 208° geschmolzen. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es glatt zum sauren Monoacetderivat reduciert. Beide Verbindungen stehen daher zu einander in demselben Verhältnis wie Mercaptan und Disulfid.





Analysen des Disulfids:

I. 0,1811 gr Substanz gaben bei 17^0 und 763 mm Druck 16,8 ccm N.

II. 0,1426 - - gaben bei 18^0 und 754 mm Druck 20,7 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_6S_4O_2$:	Gefunden:
N = 16,8 %	16,65 %
	16,62 -

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Sommersemester 1894 begonnen und im Wintersemester 1894/95 zu Ende geführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Dr. M. Freund für sein stetes Wohlwollen und sein Interesse an meiner Arbeit zu danken.

Thesen.

I.

Das Wachstum der Stärkekörner, sowie der Zellmembran erfolgt durch Intussusception und nicht durch Apposition.

II.

Bei den Zuckern lässt sich zwischen den alten Aldehyd- und Ketonformeln und den von Tollens vorgeschlagenen jetzt noch nicht endgiltig entscheiden.

III.

Die Konstitution des Acetessigester ist durch die Alkohol-, nicht durch die Ketonformel auszudrücken.

Vita.

Natus sum, Joannes Imgart, Pollnovensis, die XVIII mens. octobr. a. h. s. LXVI, patre Reinoldo, matre Francisca, e gente Roloff, ex quibus posterior sola superstes adhuc est. Fidem profiteor evangelicam. — In gymnasio Colbergensi cum inferiores classes frequentavissem, domicilio mutato, gymnasium Coeslinense intravi ibique a. h. s. LXXXVI testimonium maturitatis adeptus rei medicamentariae operam dare coepi et a. h. s. LXXXXIII examen pharmaceuticum quod vocant Berolini sustinui. Quo facto per quattuor semestria studiis me dedi cum aliis tum chemicis et botanicis. — Docuerunt me viri illustrissimi: Engler, Fischer, Freund, de Hofmann †, Kundt †, Pinner, quibus omnibus viris optime de me meritis gratias semper habebo quam maximas.